

Rec'd PCT/PTO 22 MAR 2005

PCT/JPC3/12231

10/528633

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月26日

出願番号
Application Number: 特願2003-084642
[ST. 10/C]: [JP2003-084642]

出願人
Applicant(s): 東レ株式会社

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

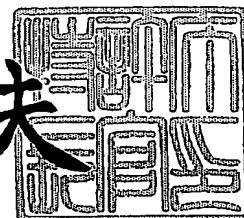
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 26Z00471-A

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D04H 3/10

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 井上 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 千田 崇史

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 岡田 賢也

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 03-3245-5648

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-285627

【出願日】 平成14年 9月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高密度アクリル耐炎糸不織布、高密度炭素繊維不織布およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル耐炎糸からなる不織布であって、目付が $70 \sim 190 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ 、密度が $0.35 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするアクリル耐炎糸不織布。

【請求項 2】 面圧 0.15 MPa 時と面圧 1.0 MPa 時の厚みの差である圧縮による厚み変化が 0.15 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のアクリル耐炎糸不織布。

【請求項 3】 アクリル耐炎糸が不織布の厚み方向にも配向していることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布。

【請求項 4】 実質的にアクリル耐炎糸のみからなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布。

【請求項 5】 炭素繊維からなる不織布であって、目付が $50 \sim 150 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、密度が $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、表面粗さ R_a が $30 \mu\text{m}$ 以下、引張強さが 0.2 kgf/cm 以上、最大破壊半径が 20 mm 以下であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【請求項 6】 実質的に炭素繊維のみからなることを特徴とする請求項 5 に記載の炭素繊維不織布。

【請求項 7】 実質的に炭素繊維のみからなる不織布であって、目付が $50 \sim 150 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、密度が $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、表面粗さ R_a が $30 \mu\text{m}$ 以下、細孔径分布のピーク径が $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 、引張強さが 0.2 kgf/cm 以上であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【請求項 8】 面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚みの差である圧縮による厚み変化が 0.15 mm 以下であることを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項 9】 曲げ弾性率が 0.3 GPa 以上であることを特徴とする請求項 5 ～ 8 のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項10】不織布の厚さ方向に14 cm/secの空気を透過させたときの差圧が1～10 mmAqであることを特徴とする請求項5～9のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項11】厚さ方向の電気抵抗が $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項5～10のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項12】目付が60～110 g/m²、厚さが0.13～0.22 mm、密度が0.4～0.7 g/cm³、最大破壊半径が20 mm以下、表面粗さRaが20 μm以下、面圧0.15 MPaと1.0 MPa時の厚み差である圧縮による厚み変化が0.1 mm以下、引張強さが0.5 kgf/cm以上、曲げ弾性率が0.3 GPa以上、細孔径分布のピーク径が15～50 μm、厚さ方向の電気抵抗が $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、不織布の厚さ方向に14 cm/secの空気を透過させた時の差圧が2～7 mmAqであることを特徴とする炭素繊維不織布。

【請求項13】カーボンブラックを表面および/または内部に含むことを特徴とする請求項5または8～12のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項14】撥水性の物質を含むことを特徴とする請求項5または8～13のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項15】炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布であって、目付が60～180 g/m²、厚さが0.1～0.25 mm、密度が0.35～0.9 g/cm³、表面粗さRaが25 μm以下、最大破壊半径が20 mm以下、曲げ弾性率が0.5 GPa以上であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【請求項16】面圧0.15 MPaと1.0 MPa時の厚み差である圧縮による厚み変化が0.15 mm以下であることを特徴とする請求項15に記載の炭素繊維不織布。

【請求項17】引張強さが0.7 kgf/cm以上であることを特徴とする請求項15または16のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項18】不織布の厚さ方向に14 cm/secの空気を透過させた時の差圧が2～12 mmAqであることを特徴とする請求項15～17のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項19】炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布であって、目付が70

～130 g/m²、厚さが0.13～0.22 mm、密度が0.45～0.7 g/cm³、表面粗さR_aが15 μm以下、最大破壊半径が20 mm以下、面圧0.15 MPaと1.0 MPa時の厚み差である圧縮による厚み変化が0.1 mm以下、引張強さが1.0 kgf/cm以上、曲げ弾性率が1.0 GPa以上、不織布の厚さ方向に14 cm/secの空気を透過させたときの差圧が2～8 mmAqであることを特徴とする炭素繊維不織布。

【請求項20】実質的に炭素繊維と撥水性の物質のみからなることを特徴とする請求項15～19のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項21】炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在しており、目付が70～200 g/m²、厚さが0.12～0.27 mm、表面粗さR_aが15 μm以下、面圧0.15 MPaと1.0 MPa時の厚み差である圧縮による厚み変化が0.15 mm以下、引張強さが0.7 kgf/cm以上であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【請求項22】炭素繊維が不織布の厚み方向にも配向していることを特徴とする請求項5～21のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項23】請求項5～22のいずれかに記載の炭素繊維不織布を用いた電極。

【請求項24】請求項5～22のいずれかに記載の炭素繊維不織布を用いた電極拡散層。

【請求項25】請求項24に記載の電極拡散層と、触媒層と高分子電解質膜を層状に配置してなる燃料電池用ユニット。

【請求項26】請求項24に記載の電極拡散層、請求項25に記載の燃料電池用ユニットの少なくとも1つを有する燃料電池。

【請求項27】請求項1～4のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続プレスによって140℃以上の温度、線圧5～200 kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程を含むことを特徴とするアクリル耐炎糸不織布の製造方法。

【請求項28】請求項5～22のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、140℃以上の温度、線圧

5～200 kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程とアクリル耐炎糸不織布を炭化する工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

【請求項29】請求項1～4のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140～300℃、0.5～40 MPaで30秒以上加圧する工程を含むことを特徴とするアクリル耐炎糸不織布の製造方法。

【請求項30】請求項5～22のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140～300℃、0.5～40 MPaで30秒以上加圧する工程とアクリル耐炎糸不織布を炭化する工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

【請求項31】請求項1～4のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140℃以上の温度、線圧5～200 kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程と連続的な方法で140～300℃、面圧0.05～40 MPaで10秒以上加圧する工程を含むことを特徴とするアクリル耐炎糸不織布の製造方法。

【請求項32】請求項5～22のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140℃以上の温度、線圧5～200 kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程と連続的な方法で140～300℃、面圧0.05～40 MPaで10秒以上加圧する工程とアクリル耐炎糸不織布を炭化する工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

【請求項33】請求項29または31のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布の製造方法であって、連続的な方法での面圧による加圧が、間欠的な材料搬送と平板プレスを組み合わせた方法によってなされることを特徴とするアクリル耐炎糸不織布の製造方法。

【請求項34】請求項30または32のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、連続的な方法での面圧による加圧が、間欠的な材料搬送と平板プレスを組み合わせた方法によってなされることを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

この発明は、緻密で厚さの薄いアクリル耐炎糸不織布、および緻密で厚さの薄い炭素繊維不織布、とくに固体高分子型燃料電池において電極拡散層として用いられる炭素繊維不織布に関する。

【0002】**【従来の技術】**

アクリル耐炎糸不織布は防災布や消火布、航空機・鉄道車両の断熱材用途への使用が考えられており、限界酸素指数が45以上の耐炎糸を紡績工程にかけてスライバー状にするか、水中に分散、抄造してウェブを形成し、これに柱状流処理を行って耐炎糸同士を絡み合せる方法が用いられている（例えば、特許文献1参照）。しかしここに示される方法には不織布を緻密にする手段が十分取られておらず、得られたアクリル耐炎糸不織布が嵩高になってしまう問題がある。さらに、ここで示されたアクリル耐炎糸不織布は目付が高く、厚いものであり、低目付、薄肉のものが求められる。

【0003】

アクリル耐炎糸不織布を緻密で薄くする方法として、アクリロニトリル酸化繊維からなる酸化繊維シートを150～300℃で10～100MPaの圧力で圧縮処理する方法が示されている（例えば、特許文献2，3参照）。ここでアクリル酸化繊維はアクリル耐炎糸と同一と考えてよい。しかし、面圧でプレスするためにはプレス作業に時間がかかり効率が上がらない、これを改善するために高い圧力での加圧を行うと時間短縮の可能性はあるが、例えば1m²の不織布を50MPaで加圧するためには $5 \times 10^7 \text{N}$ （＝5100ton）という極めて高荷重のプレスが必要となる。さらに連続した長尺材料のプレスが困難である問題がある。金属ローラーによる面圧プレスの例も示されているが、圧力の定義は不明であり最適化はなされていない。

【0004】

燃料電池の電極拡散層には、集電機能のために電気抵抗が低いことが求められ

る。電極反応に関与する物質の拡散・透過性のためには適度な密度、厚み、気体透過性や細孔径が要求される。密度が高過ぎたり、気体透過性が低すぎたり、細孔径が小さすぎる場合には水素や酸素の供給不足、さらに電極で生成した水が排出しきれずに詰まる「flooding」と呼ばれる現象でも水素や酸素の供給不足が起こり電池特性が低下する。逆に電極拡散層の密度が低すぎたり、気体透過性が高すぎたり、細孔径が大きすぎる場合には、燃料電池の電解質膜の乾燥により膜の抵抗値が上昇し、電池特性が低下する。また、圧縮によってつぶれやすい材料や曲げ弾性率の低い電極拡散層は電極拡散層に接するセパレータに設けられたガス流路である溝に出っ張ってガス流路が狭窄し、ガス流の圧力損失が増えたり、流路内での水詰まりが起こったり、電極へのガス供給不足が起こるため、圧縮によってつぶれにくく、曲げ弾性率の高い材料が求められる。燃料電池は多数の電池を重ね締め付けた状態で使用するため、締め付け圧によって経時的に厚みが増えたり、締め付け圧が減少して接触抵抗が増大したり、電池のサイズが経時的に小さくなるため、加圧により経時的に厚みが減少しないことも求められる。電解質膜と電極拡散層は触媒層を挟んで貼り合わされ、電極拡散層の凸部が電解質膜を貫通して短絡を起こす可能性があるため、電極拡散層の表面は平滑であることが求められる。貼り合わせの際には触媒層を設けた電極拡散層と電解質膜を貼り合わせる方法と触媒層を設けた電解質膜と電極拡散層を貼り合わせる場合がある。電極拡散層の触媒層と接する表面にカーボンブラック等の炭素質粉末とフッ素樹脂等からなるカーボン層を設けることもあるが、この場合でも、電極拡散層凸部による短絡防止や、カーボン層の厚さ削減のため、電極拡散層の表面粗さが小さいことは重要である。さらに電極拡散層を構成する材料には、高次加工に耐えるフレキシビリティや引張強さ等が必要とされる。

【0005】

このような燃料電池の電極拡散層としては、湿式抄紙法で分散した炭素短繊維を炭素で結着してなる多孔質炭素板を用いたものが知られている（例えば、特許文献4参照）。しかしながら、このような多孔質炭素板はフレキシビリティに欠け、連続した長尺の材料を得ることが難しい。Spectra Corp. より炭素繊維を炭素で結着してなるフレキシブルな多孔質炭素板としてSpectraCarb2050Lが発表さ

れているが、最大破壊半径が25mmであり、十分なフレキシビリティを有しているとは言えない。厚さを減らすことで最大破壊半径を小さくすることも可能だが、脆いため、セパレータの流路と溝の境界に接する部分での剪断や局所的な曲げによって壊れやすくなる。さらに、多孔質炭素板の炭素繊維径を細くすることでフレキシブルにする方法も取られる（例えば、特許文献5参照）。しかし繊維径が細いため気体透過性や細孔径が低下し固体高分子型燃料電池用として高い特性を得ることが困難である。

【0006】

一方、乾式法によるアクリル耐炎糸不織布を炭化すると炭素繊維不織布が得られるが、そのままでは嵩高で電気抵抗が高い、表面粗さが大きい等の問題があり、これを解決するため樹脂を含浸して炭化する方法も取られる（例えば、特許文献6参照）。しかし、その結果フレキシビリティが低下することになる。

【0007】

フレキシビリティを低下させないで緻密で厚さの薄い炭素繊維不織布を得る方法として、アクリロニトリル酸化繊維からなる酸化繊維シートを150～300℃で10～100MPaの圧力で圧縮処理した後炭化する方法が知られている（例えば、特許文献2, 3参照）。しかし、面圧でプレスするためにはプレス作業に時間がかかり効率が上がらない、これを改善するために高い圧力での加圧を行うと時間短縮の可能性はあるが、例えば1m²の不織布を50MPaで加圧するためには $5 \times 10^7 \text{ N}$ （＝5100ton）という極めて高荷重のプレスが必要となる。さらに連続した長尺材料のプレスが困難である問題がある。金属ローラーによる面圧加圧の例も示されているが、その圧力の定義は不明であり、実施例で得られた炭素繊維不織布の密度は低いものになっている。また、上記特許文献2, 3の実施例で示された炭素繊維不織布は酸化繊維シートへの樹脂含浸を行わない場合、不織布の目付やプレス条件に関する配慮が不十分のためか、目付が高く、厚みが厚く、密度が低く、さらに、気体透過性、細孔径や圧縮による厚み変化にも十分な配慮されておらず、密度から、表面粗さも大きく、曲げ弾性率も低いと考えられる。その結果燃料電池の電極拡散層として十分な特性を有するとはいえず、膜の乾燥により電池特性が低くなったり、不織布のつぶれによりセパレ

ータに設けられたガス流路狭窄が生じる等の問題が起こる。一方、酸化繊維シートへの樹脂含浸を行った後炭化した場合、不織布がもろくなり、フレキシビリティが低下する。

【0008】

フレキシビリティを有し燃料電池の電極拡散層として良好な特性を有する材料として、有機物が付着された多数本の炭素繊維にて形成された多孔質導電性シートが知られている（例えば、特許文献7参照）。しかしながらフッ素樹脂以外の有機物を電極拡散層に用いると酸化劣化や親水性の経時増加等の問題を起こす。有機物としてフッ素樹脂を用いた場合も、実施例にも示される通り細孔径、曲げ弾性率、気体透過性、密度等の物性は燃料電池の電極拡散層として最適な特性を有しているとは言えず、曲げ弾性率が低いためセパレータのガス流路が狭窄したり、細孔径が大きく、気体透過性が高く、密度が低いため電解質膜の乾燥により電池特性が低くなる問題が起こる。

【0009】

【特許文献1】

特開平9-119052号公報

【0010】

【特許文献2】

特開2002-194650号公報

【0011】

【特許文献3】

国際公開第02/42534号公報

【0012】

【特許文献4】

特開平10-167866号公報

【0013】

【特許文献5】

国際公開第01/56103号公報

【0014】

【特許文献6】

特開 2001-240477号公報

【0015】

【特許文献7】

欧州特許出願公開第 1139471号明細書

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の技術における上述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、難燃性、耐熱性を損なうことなく、薄くて緻密なアクリル耐炎糸不織布を提供することにある。

【0017】

また薄くて緻密で、燃料電池の電極拡散層として最適な厚さ、密度、気体透過性、細孔径を有し、曲げ弾性率が高く、圧縮による変形が小さく、表面粗さが小さく、フレキシビリティの大きな燃料電池の電極拡散層用に好適な炭素繊維不織布を提供することにある。特に、ガスや水の拡散、輸送の観点から構造を最適化して高い電池特性が得られることにある。

【0018】

さらに、これらの薄くて緻密なアクリル耐炎糸不織布や、薄くて緻密な炭素繊維不織布を低コストで効率よく製造するために、アクリル耐炎糸不織布や炭素繊維不織布をロールプレス等の連続プレスまたは連続的な平板プレスにより加圧するアクリル耐炎糸不織布の製造方法や炭素繊維不織布の製造方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は以下の構成を採用する。すなわち、

(1) アクリル耐炎糸からなる不織布であって、目付が $70 \sim 190 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ 、密度が $0.35 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするアクリル耐炎糸不織布。

【0020】

(2) 面圧 0.15 MPa 時と面圧 1.0 MPa 時の厚みの差である圧縮による厚み変化が 0.15 mm 以下であることを特徴とする前記 (1) に記載のアクリル耐炎糸不織布。

【0021】

(3) アクリル耐炎糸が不織布の厚み方向にも配向していることを特徴とする前記 (1) または (2) のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布。

【0022】

(4) 実質的にアクリル耐炎糸のみからなることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布。

【0023】

(5) 炭素繊維からなる不織布であって、目付が $50 \sim 150 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、密度が $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、表面粗さ R_a が $30 \mu\text{m}$ 以下、引張強さが 0.2 kgf/cm 以上、最大破壊半径が 20 mm 以下であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【0024】

(6) 実質的に炭素繊維のみからなることを特徴とする前記 (5) に記載の炭素繊維不織布。

【0025】

(7) 実質的に炭素繊維のみからなる不織布であって、目付が $50 \sim 150 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、密度が $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、表面粗さ R_a が $30 \mu\text{m}$ 以下、細孔径分布のピーク径が $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 、引張強さが 0.2 kgf/cm 以上であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【0026】

(8) 面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚みの差である圧縮による厚み変化が 0.15 mm 以下であることを特徴とする前記 (5) ~ (7) のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【0027】

(9) 曲げ弾性率が 0.3 GPa 以上であることを特徴とする前記 (5) ~ (8) のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【0 0 2 8】

(1 0) 不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させたときの差圧が $1 \sim 10 \text{ mmAq}$ であることを特徴とする前記 (5) ~ (9) のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【0 0 2 9】

(1 1) 厚さ方向の電気抵抗が $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする前記 (5) ~ (1 0) のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【0 0 3 0】

(1 2) 目付が $60 \sim 110 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.13 \sim 0.22 \text{ mm}$ 、密度が $0.4 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、最大破壊半径が 20 mm 以下、表面粗さ R_a が $20 \mu\text{m}$ 以下、面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚み差である圧縮による厚み変化が 0.1 mm 以下、引張強さが 0.5 kgf/cm 以上、曲げ弾性率が 0.3 GPa 以上、細孔径分布のピーク径が $15 \sim 50 \mu\text{m}$ 、厚さ方向の電気抵抗が $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させた時の差圧が $2 \sim 7 \text{ mmAq}$ であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【0 0 3 1】

(1 3) カーボンブラックを表面および/または内部に含むことを特徴とする前記 (5) または (8) ~ (1 2) のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【0 0 3 2】

(1 4) 撥水性の物質を含むことを特徴とする前記 (5) または (8) ~ (1 3) のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【0 0 3 3】

(1 5) 炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布であって、目付が $60 \sim 180 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、密度が $0.35 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 、表面粗さ R_a が $25 \mu\text{m}$ 以下、最大破壊半径が 20 mm 以下、曲げ弾性率が 0.5 GPa 以上であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【0 0 3 4】

(1 6) 面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚み差である圧縮による厚み変化が 0.15 mm 以下であることを特徴とする前記 (1 5) に記載の炭素繊維

不織布。

【0035】

(17) 引張強さが 0.7 kgf/cm 以上であることを特徴とする前記 (15) または (16) のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【0036】

(18) 不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させた時の差圧が $2 \sim 12 \text{ mmAq}$ であることを特徴とする前記 (15) ~ (17) のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【0037】

(19) 炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布であって、目付が $70 \sim 130 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.13 \sim 0.22 \text{ mm}$ 、密度が $0.45 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、表面粗さ R_a が $15 \mu\text{m}$ 以下、最大破壊半径が 20 mm 以下、面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚み差である圧縮による厚み変化が 0.1 mm 以下、引張強さが 1.0 kgf/cm 以上、曲げ弾性率が 1.0 GPa 以上、不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させたときの差圧が $2 \sim 8 \text{ mmAq}$ であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【0038】

(20) 実質的に炭素繊維と撥水性の物質のみからなることを特徴とする前記 (15) ~ (19) のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【0039】

(21) 炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在しており、目付が $70 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.12 \sim 0.27 \text{ mm}$ 、表面粗さ R_a が $15 \mu\text{m}$ 以下、面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚み差である圧縮による厚み変化が 0.15 mm 以下、引張強さが 0.7 kgf/cm 以上であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【0040】

(22) 炭素繊維が不織布の厚み方向にも配向していることを特徴とする前記 (5) ~ (21) のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【0041】

(23) 前記(5)～(22)のいずれかに記載の炭素繊維不織布を用いた電極。

【0042】

(24) 前記(5)～(22)のいずれかに記載の炭素繊維不織布を用いた電極拡散層。

【0043】

(25) 前記(24)に記載の電極拡散層と、触媒層と高分子電解質膜を層状に配置してなる燃料電池用ユニット。

【0044】

(26) 前記(24)に記載の電極拡散層、前記(25)に記載の燃料電池用ユニットの少なくとも1つを有する燃料電池。

【0045】

(27) 前記(1)～(4)のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続プレスによって140℃以上の温度、線圧5～200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程を含むことを特徴とするアクリル耐炎糸不織布の製造方法。

【0046】

(28) 前記(5)～(22)のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、140℃以上の温度、線圧5～200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程とアクリル耐炎糸不織布を炭化する工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

【0047】

(29) 前記(1)～(4)のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140～300℃、0.5～40MPaで30秒以上加圧する工程を含むことを特徴とするアクリル耐炎糸不織布の製造方法。

【0048】

(30) 前記(5)～(22)のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140～3

00℃、0.5～40MPaで30秒以上加圧する工程とアクリル耐炎糸不織布を炭化する工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

【0049】

(31) 前記(1)～(4)のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140℃以上の温度、線圧5～200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程と連続的な方法で140～300℃、面圧0.05～40MPaで10秒以上加圧する工程を含むことを特徴とするアクリル耐炎糸不織布の製造方法。

【0050】

(32) 前記(5)～(22)のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140℃以上の温度、線圧5～200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程と連続的な方法で140～300℃、面圧0.05～40MPaで10秒以上加圧する工程とアクリル耐炎糸不織布を炭化する工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

【0051】

(33) 前記(29)または(31)のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布の製造方法であって、連続的な方法での面圧による加圧が、間欠的な材料搬送と平板プレスを組み合わせた方法によってなされることを特徴とするアクリル耐炎糸不織布の製造方法。

【0052】

(34) 前記(30)または(32)のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、連続的な方法での面圧による加圧が、間欠的な材料搬送と平板プレスを組み合わせた方法によってなされることを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

【0053】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のアクリル耐炎糸不織布についてさらに詳細に説明する。

【0054】

アクリル耐炎糸は炭素繊維化可能なアクリル繊維を空气中で200～300℃に加熱することによって得られ、例としては東邦テナックス株式会社のパイロメックス（登録商標）や旭化成株式会社のラストン（登録商標）などが挙げられる。このアクリル耐炎糸は耐炎性、耐熱性、耐薬品性が高く、空气中では燃えたり、熔融したりしない特徴を有する。

【0055】

アクリル耐炎糸を不織布化する方法は、通常の方法を用いることが可能で、カーディングを行う乾式の不織布化方法や、抄紙による湿式の不織布化方法を用いることができる。湿式の場合、不織布強度を高くするために水流交絡やニードルパンチなどによる繊維の絡合や繊維間を接着するバインダーの添加をするが、本発明の不織布を耐熱、耐炎用途に使用する場合には水流交絡やニードルパンチなどによる繊維の絡合を与える方法が好ましい。乾式の場合も同様に水流交絡やニードルパンチによる繊維の絡合や繊維間を接着するバインダーの添加が可能であるが、本発明の不織布を耐熱、耐炎用途に使用する場合には水流交絡やニードルパンチなどによる繊維の絡合を与える方法が好ましい。乾式の不織布化方法は湿式の不織布化方法に比べて引張強さを高くしやすいため好ましい。

【0056】

アクリル耐炎糸不織布を得る別の方法としては、アクリル繊維を不織布化した後、耐炎化する方法によってもアクリル耐炎糸からなる不織布を得ることは可能であるが、耐炎化の効率の観点から上述のアクリル耐炎糸を不織布化する方法が好ましい。アクリル耐炎糸不織布には接着を目的とした樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、フェノール樹脂などを含むことがあるが、断熱用途に用いるためにはこれら樹脂分の含有率は10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、2重量%以下がさらに好ましい。また、0重量%が好ましい。樹脂が多いと不織布の耐熱性が低下する。薄くて緻密で強度の高い不織布にするためにアクリル耐炎糸とアクリル繊維の混合した不織布とすることも有効であるが断熱用途に用いるためにはこれらアクリル繊維の含有率は10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、2重量%以下がさらに好ましい。また、0重量%が好ましい。アクリル繊維が多いと不織布の耐熱

性が低下する。

【0057】

アクリル耐炎糸不織布の目付は $70 \sim 190 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $100 \sim 160 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $120 \sim 140 \text{ g/m}^2$ である。目付が低い場合、不織布を作ること、引張強さを高くすることが難しい。目付が高い場合には薄い不織布を得ることが難しい。

【0058】

不織布の重さはJIS L0105に記載の標準状態に準じて測定する。目付は重さを面積で割って算出する。n数は1である。

【0059】

アクリル耐炎糸不織布の厚さは $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ 、好ましくは $0.15 \sim 0.25 \text{ mm}$ である。厚さは平滑な台上に炭素繊維不織布を置き、直径 5 mm のマイクロメーター圧子を上から下ろして、面圧 0.15 MPa での厚さを測定する。n数5の平均とした。

厚さが厚すぎると本発明の目的である薄くて緻密な不織布にならず、保管、使用の際に嵩張ってしまう。薄すぎると防災機能、断熱機能が不十分になる。

【0060】

アクリル耐炎糸不織布の密度は $0.35 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.45 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ である。密度が低すぎる場合、不織布が嵩高過ぎるため本発明の目的である薄くて緻密な不織布にならない。不織布の密度を非常に高くすることは難しく、加工コスト増につながる。不織布の密度は目付と不織布を面圧 0.15 MPa で加圧した時の厚さから計算によって求める。

【0061】

アクリル耐炎糸不織布の圧縮による厚み変化は 0.15 mm 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.11 mm 以下、さらに好ましくは 0.09 mm 以下である。厚み変化が大きい場合、不織布の緻密化が十分行われているとはいえない。圧縮による厚み変化は面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚みの差とする。n数は5の平均とした。

【0062】

アクリル耐炎糸が不織布の厚み方向にも配向していることで不織布の引張強さを高くすることが可能になる。耐炎糸を厚み方向にも配向させる方法としては水流交絡やニードルパンチによる方法などが挙げられるが、糸切れによる耐炎糸粉の発生や強度低下が起こりにくい水流交絡による方法が好ましい。

【0063】

実質的にアクリル耐炎糸のみからなること、とは不織布が実質的にアクリル耐炎糸のみからなり、接着を目的としたアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、フェノール樹脂を実質的に含まないことを意味している。不織布中には不織布化のための油剤や、分散剤等が含まれることもあるが、不織布中のアクリル耐炎糸以外の成分の含有率は5重量%以下が好ましく、2重量%以下がさらに好ましい。すなわち、不織布中のアクリル耐炎糸の比率は好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上、さらに好ましくは99%重量以上である。アクリル耐炎糸以外の成分が多いと不織布の耐熱性が低下する可能性がある。

【0064】

次に、本発明の炭素繊維不織布についてさらに詳細に説明する。

【0065】

炭素繊維とは繊維状の炭素を意味し、繊維の壊れにくさの点から、原料がアクリル繊維、ピッチ系繊維、レーヨン繊維、フェノール繊維であるものが好ましく、アクリル繊維、レーヨン繊維、フェノール繊維であるものがより好ましく、アクリル繊維が原料のものが特に好ましい。

【0066】

炭素繊維からなる不織布は、前記したアクリル耐炎糸不織布を炭化することや、炭素繊維を不織布化することによって得られるが、炭素繊維を乾式法で不織布化することは難しく、湿式法で不織布化した場合にも炭素繊維を絡合させるのは難しく、炭素繊維を接着するバインダーが必要となるため、アクリル耐炎糸不織布の炭化による方法が好ましい。アクリル耐炎糸不織布の炭化温度は好ましくは1000～2500℃、より好ましくは1500～2200℃、さらに好ましく

は1700～2000℃である。1000℃未満では電気抵抗が高く、電池内での酸化劣化が起こりやすい。2500℃を超えると、炭化炉ヒーターや断熱材の消耗やエネルギー消費が多くなる。炭化は窒素やアルゴン等の不活性雰囲気や真空中で行う。アクリル耐炎糸不織布にフェノール樹脂やポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の樹脂を少量含むこともあるが、樹脂の炭化物が炭素繊維間を結着することにより、炭化後の不織布が脆くて巻けなくなったり、欠けやすくなったりすることや、樹脂の炭化物が少量であるため圧縮により壊れて、圧力を解除しても厚さが回復しない等の問題が起こることから、炭化後の重量残留率の多少に関わらずいかなる樹脂も含まないことが好ましく、含有率は好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下、さらに好ましくは0.05重量%以下である。

【0067】

炭素繊維不織布の目付は50～150 g/m²、好ましくは60～110 g/m²、さらに好ましくは70～95 g/m²である。目付が高いと厚さが厚くなり、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ずる。目付が低いと炭素繊維不織布の引張強さが低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に不織布面内方向拡散が不十分になるなどの問題を生ずる。

【0068】

炭素繊維不織布の厚さは0.1～0.25 mm、好ましくは0.13～0.22 mm、さらに好ましくは0.15～0.20 mmである。厚さが厚いと燃料電池の電極拡散層に用いた場合に電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ずる。厚さが薄いと炭素繊維不織布の強度が低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、薄すぎるため不織布面内方向拡散が不十分になるなどの問題を生ずる。厚さは平滑な台上に炭素繊維不織布を置き、直径5 mmのマикроメーター圧子を上から下ろして、面圧0.15 MPaでの厚さを測定する。

n数は5の平均とした。

【0069】

炭素繊維不織布の密度は $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.4 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ である。密度が低いと燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、電気抵抗が低い、表面への触媒やカーボン層の塗布が難しくなる、圧縮によるつぶれが大きくなる、電池締め付け圧により経時的に薄くなりやすく、締め付け圧低下、寸法変化の問題を起こす。さらに、細孔径が大きくなる、電解質膜の乾燥により電池特性が低下する等の問題が発生する。密度が高い不織布は製造が難しく、コスト増につながる他、燃料電池電極拡散層として、拡散性が不十分で水詰まりが起こりやすく、電池特性が低下する問題がある。不織布の密度は目付と不織布を面圧 0.15 MPa で加圧した時の厚さから計算によって求める。

【0070】

炭素繊維不織布の表面粗さ R_a は $30 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下である。また、繊維径低減や多量の樹脂や炭素粒子含浸等特別な工程によらないと達成困難であるため、表面粗さ R_a は $3 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。表面粗さが粗いと不織布の表面に触媒層やカーボン層の塗布を行う場合に均一な塗布が難しく、隙間が出来やすい、電解質膜の短絡を起こしやすい等の問題が起こる。少なくとも片面が上記範囲を満たすことが好ましく、両面が上記範囲を満たすことが好ましい。両面の表面粗さが異なる場合、燃料電池において表面粗さの小さい側を電解質膜側に向けて使用することが好ましい。表面粗さはJIS B 0601に示す方法に基づいて測定する。測定は縦横各1回測定し平均値を算出する。

【0071】

炭素繊維不織布の引張強さは 0.2 kgf/cm 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.5 kgf/cm 以上、さらに好ましくは 0.7 kgf/cm 以上である。また、不織布の引張強さは多量の樹脂含浸など特別な工程によらないと達成困難であるため 10 kgf/cm 以下が好ましい。引張強さは少なくとも1方向が上記値を満たしていれば良く、連続した長尺の不織布の場合、長手方向の引張強さが上記値を満たしていればよい。引張強さが低いと炭素繊維不織布に撥水处理や、カーボン層塗布等の高次加工を行う際の張力で壊れてしまう。引

張強さは幅 1.5 cm、スパン長 30 mm、引張速度は 2 ~ 4 mm/分で測定、最大荷重を幅で割って算出する。n 数は 2 の平均とした。

【0072】

炭素繊維不織布の最大破壊半径は 20 mm 以下であることが好ましく、より好ましくは 15 mm 以下、さらに好ましくは 10 mm 以下である。また、最大破壊半径は 0 mm 以上が好ましい。最大破壊半径が 0 mm とは二つ折りにした状態を意味する。最大破壊半径が大きいと、炭素繊維不織布を高次加工する際の曲げによって壊れやすくなる。実際にこのような小さい半径で巻くことがない場合にも最大破壊半径が小さい方が撥水处理やカーボン層塗布などの高次加工工程通過時や高次加工装置内で不織布にかかる張力がなくなりたるみが生じたときに局部的に曲率が大きくなっても壊れにくい。最大破壊半径は炭素繊維不織布を円柱に半周以上巻き付けたときに不織布が壊れる最大の半径とする。壊れるとは不織布に発生した亀裂や割れ、折れ等の回復できない破壊が肉眼で観察されることをいう。

【0073】

最大破壊半径は次の通り測定する。半径 5、10、15、20、25、30 mm の円柱を用意し、幅 20 mm、長さ 100 mm にカットした炭素繊維不織布を、円柱の周方向に半周以上巻き付ける。不織布に亀裂や割れ、折れ等の回復できない破壊が肉眼で観察される最大の半径を最大破壊半径とする。縦横の少なくとも一方が上記範囲を満たすことが好ましく、連続の長尺基材の場合、少なくとも長手方向が上記範囲を満たすことが好ましい。n 数は 2 の平均とした。

【0074】

実質的に炭素繊維のみからなることは、不織布が実質的に炭素繊維のみからなり、炭素繊維間を接着する樹脂、樹脂炭化物等を実質的に含まないことを意味する。具体的には、不織布中の炭素繊維の比率は好ましくは 99 重量%以上、より好ましくは 99.9 重量%以上、さらに好ましくは 99.95 重量%以上である。炭素繊維と樹脂炭化物の重量は、炭化前の不織布中の炭素繊維前駆体繊維と樹脂の重量および炭素繊維前駆体繊維単独で炭化したときの重量減少、樹脂単独で炭化したときの重量減少から計算によって求める。炭素繊維間を樹脂が接着した

場合電気抵抗の増大や電極の寿命低下等の問題が生じる。また、炭素繊維間を樹脂炭化物で結着した場合、フレキシビリティが低下して最大破壊半径が大きくなり、撥水处理やカーボン層塗布、電解質膜との接合等の高次加工工程で壊れやすくなる。

【0075】

炭素繊維不織布の細孔径は $10 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。細孔径が小さすぎると、気体透過性が低く水詰まりも起こりやすいため、電池電圧が低くなる。細孔径が大きすぎると気体透過性も高く、電解質膜の乾燥により電池電圧が低くなる。

細孔径は水銀圧入法による細孔径分布のピーク径とする。ピークが複数ある場合最も高いピークの径とする。n数は1とした。

【0076】

炭素繊維不織布の圧縮による厚み変化は 0.15 mm 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.1 mm 以下、さらに好ましくは 0.06 mm 以下である。また、厚み変化は 0 mm であることが好ましい。圧縮による厚み変化が大きいと不織布表面へのカーボン層の塗布が難しくなる。さらに、燃料電池の電極拡散層に用いた際にセパレーターのガス流路を埋めてしまう、燃料電池の厚みが一定になりにくく、燃料電池の締め付け圧が経時的に低下する等の問題を起こす。圧縮による厚み変化は面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚みの差とする。 1.0 MPa は燃料電池スタックの締め付け圧に相当する。n数は5の平均とした。

【0077】

面圧 0.15 MPa 時の厚み $t(0.15)$ と 1.0 MPa 時の厚み $t(1.0)$ から(1)式で算出される圧縮率は 40% 以下が好ましく、 30% 以下がより好ましく。 20% 以下がさらに好ましい。

$$\text{圧縮率}(\%) = \{t(0.15) - t(1.0)\} / t(0.15) \times 100 \quad (1)$$

圧縮による厚み変化同様、圧縮率も大きいとセパレーターのガス流路を埋めてしまう、また燃料電池締め付け圧によって厚みが大きく変化するため燃料電池の高さ一定になりにくい、また、燃料電池の締め付け圧が経時的に低下する等の問

題を起こす。

【0078】

炭素繊維不織布の曲げ弾性率は、0.3 GPa 以上が好ましく、0.6 GPa 以上がより好ましく、1 GPa 以上がさらに好ましい。また、曲げ弾性率は25 GPa 以下であることが好ましく、15 GPa 以下であることがより好ましく、10 GPa 以下であることがより好ましい。弾性率が高すぎると巻くことが困難になり、曲げたときに壊れやすくなるためである。炭素繊維不織布がこのような高い曲げ弾性率を持つことで、従来の不織布やカーボンペーパーにない、フレキシビリティと剛性の両立を果たすことができる。曲げ弾性率が低いとセパレータのガス流路に電極拡散層が出っ張って流路が狭窄しやすい。撥水处理やカーボン層塗布等の高次加工の際にも、曲げ弾性率が高い方が工程通過、塗布が容易である。ガス流路パターンによっては曲げ弾性率は少なくとも1方向、長尺の連続した基材の場合、長尺方向の弾性率が上記値を満たすことが好ましく、縦横2方向ともに上記値を満たすことがさらに好ましい。1方向の弾性率のみが高い場合、高次加工性が良く、さらに、セパレータのガス流路を弾性率の高い方向と直交させることで流路狭窄を改善する効果は一層大きくなる。2方向の弾性率が高い場合は、高次加工性がよいのはもとより、セパレータのガス流路パターンによらず流路狭窄を改善できる。曲げ弾性率は撥水处理等高次加工後の値が一層重要である。曲げ弾性率の測定は J I S K 7 0 7 4 に準じて行う、ただし支点間距離15 mm、圧子先端半径3 mm、支点半径3 mm、試験片幅は10～15 mm、試験片長さは20 mm以上、試験速度1 mm/分とする。試験片厚さはサンプル厚さそのままとし特に調整しない。n数は2の平均とした。

【0079】

炭素繊維不織布の厚さ方向に14 cm/secの空気を透過させたときの差圧は1～10 mmAqであることが好ましく、より好ましくは2～7 mmAq、さらに好ましくは3.5～7 mmAqである。差圧が大き過ぎる場合、空気や水素および水の透過性が低く、水詰まりも起こりやすいため電池電圧が低くなる。差圧が小さ過ぎる場合、水分が乾燥しやすく、膜が乾燥して、抵抗が高くなり電池電圧が低くなる。不織布の厚さ方向に $14 \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}) = 14 \text{ c}$

m/sec の空気を透過させたときの、不織布を挟んで空気の上流側と下流側の圧力差を差圧として測定する。n 数は 1 とした。上記差圧は下記 (2) 式によって透過性に換算できる。

$$\text{透過性 (ml/cm}^2\text{/hr/mmHg)} = \frac{50400}{\text{差圧 (mmHg)}} \quad (2)$$

炭素繊維不織布の厚さ方向の電気抵抗は好ましくは $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、さらに好ましくは $8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。また、電気抵抗は高压プレスや、高温焼成、炭素による結着等、特別な工程によらないと達成困難であるため、 $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。電極拡散層の電気抵抗は、電池の電圧低下に直結し、例えば $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ の電極拡散層を燃料極および空気極用いた電池を 1 A/cm^2 で発電した場合、 $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ の電極拡散層を用いた場合に比べ、 20 mV の電圧低下になり、電池電圧が 0.5 V の場合約 4 % の効率低下につながる。撥水処理を行った場合抵抗値が増すことが多いので、効率低下は一層増す。

【0080】

電気抵抗の測定は、金メッキしたステンレスブロックに電流用と電圧用の端子を設けたものを 2 個用意する。金メッキステンレスブロック 2 個の間に $20 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ に切った炭素繊維不織布を挟みサンプルに 1 MPa の圧力がかかるよう加圧する。このとき電圧用端子はサンプルを挟んだ面の近くに、電流用端子はサンプルを挟んだ面の反対側の面の近くに来るようにする。電流用端子間に 1 A を流し、電圧用端子間で電圧 $V \text{ (V)}$ を測定して (3) 式により抵抗値を算出する。n 数は 1 とした。

【0081】

$$\text{電気抵抗 (m}\Omega \cdot \text{cm}^2) = V \times 2 \times 2.5 \times 1000 \quad (3)$$

目付が $60 \sim 110 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.13 \sim 0.22 \text{ mm}$ 、密度が $0.4 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、最大破壊半径が 20 mm 以下、表面粗さ R_a が $20 \mu\text{m}$ 以下、面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚み差である圧縮による厚み変化が 0.1 mm 以下、引張強さが 0.5 kgf/cm 以上、曲げ弾性率が 0.3 GPa 以上、細孔径分布のピーク径が $15 \sim 50 \mu\text{m}$ 、厚さ方向の電気抵抗が 15 m

$\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させた時の差圧が $2 \sim 7 \text{ mmAq}$ であることを特徴とする炭素繊維不織布は燃料電池の電極拡散層用として、(1)物質輸送すなわちガス供給や水の排出（目付、厚さ、密度、細孔径、差圧）、(2)導電性すなわち電気抵抗による電圧低下（電気抵抗）、(3)形態的安定性すなわちセパレータの流路狭窄の防止や不織布の経時的つぶれや電解質膜の短絡防止（表面粗さ、圧縮による厚み変化、曲げ弾性率）、(4)高次加工性すなわち連続加工に耐え、加工速度を上げること（最大破壊半径、引張強さ、曲げ弾性率）という点から極めて良好なバランスの取れた材料である。

好ましくは目付が $70 \sim 95 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.15 \sim 0.20 \text{ mm}$ 、密度が $0.45 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ 、最大破壊半径が 20 mm 以下、表面粗さ R_a が $15 \mu\text{m}$ 以下、面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚み差である圧縮による厚み変化が 0.05 mm 以下、引張強さが 0.7 kgf/cm 以上、曲げ弾性率が 0.5 GPa 以上、細孔径分布のピーク径が $20 \sim 40 \mu\text{m}$ 、厚さ方向の電気抵抗が $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させた時の差圧が $2 \sim 7 \text{ mmAq}$ であることを特徴とする炭素繊維不織布である。

【0082】

炭素繊維不織布の導電性向上、表面粗さ低減、圧縮による厚み変化の低減、燃料電池電極拡散層としての水透過性制御の目的で、カーボンブラックを不織布の表面および／または内部、すなわち、表面または内部、または表面および内部に含むことが好ましい。特に表面にカーボンブラックやフラーレン、カーボンナノチューブを層状に付着させることは表面粗さ低減、電解質膜の乾燥防止の効果大であり、好ましい。カーボンブラックの付着量は $3 \sim 25 \text{ g/m}^2$ が好ましい。カーボンブラックのカーボンブラックの添加方法は特に限定されないが、たとえば樹脂等を接着剤として不織布に結着する方法が好ましく使用される。

【0083】

本発明の炭素繊維不織布は、燃料電池に用いたときの水詰まりを防止する目的で撥水性の物質を含むのは好ましい1態様である。また、前記カーボンブラックの接着剤として撥水性の物質を用いても良い。撥水性の物質は水に対する接触角

が90°以上の物質であり、たとえば含フッ素化合物や含珪素化合物などが好ましく使用され、撥水性、耐久性の点からフッ素樹脂が好ましい。

【0084】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布において、撥水性の物質は撥水性能、耐久性の点からフッ素樹脂が好ましく、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が特に好ましい。撥水性物質の付着量は3~30wt%が好ましく、6~25wt%がさらに好ましい。撥水性の物質が少ない場合水詰まりが起こりやすくなる。多すぎる場合電気抵抗が高くなる。撥水性の物質を付着させる方法は特に限定されないが、均一に付着させるため、撥水性の物質を溶解または分散させた液体を含浸後乾燥させる方法が好ましい。フッ素樹脂を用いた場合、乾燥後フッ素樹脂の融点~400℃の温度で熱処理を行うことが好ましい。熱処理後さらに加熱加圧を行うことが好ましい。加熱加圧により不織布を緻密かつ表面を平滑にできる。加熱加圧の温度はフッ素樹脂の場合50~400℃、好ましくは100℃~融点である。PTFEやテトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂 (PFA)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂 (FEP) 等、フッ素樹脂の1.81MPaでの熱変形温度は50℃前後にある場合が多く、50℃より低い温度の加熱加圧では効果が十分に得られない。加熱加圧の圧力は面圧の場合、0.1~10MPaが好ましく、0.5~5MPaがさらに好ましい。ロールプレスなどにより線圧で加圧の場合、0.1~500kgf/cmが好ましく、0.5~100kgf/cmが好ましい。線圧1kgf/cm以上の場合、圧力による不織布の破壊防止のためにロール等の加圧体間にプレス前の厚みの20~90%クリアランスを設けることが好ましい。ロール等の加圧体の少なくとも一方をゴム等のエラストマー、紙、有機繊維等の弾性材料で構成することも不織布の破壊防止のために好ましい。加熱加圧は電解質膜や触媒層と電極拡散層である不織布の接着工程と兼ねることや不織布へのカーボン層塗布またはカーボン層塗布後の表面平滑化工程と兼ねることも可能である。

【0085】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の目付は60~180g/m²、好ま

しくは $70 \sim 130 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $80 \sim 110 \text{ g/m}^2$ である。目付が高いと厚さが厚くなり、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ずる。目付が低いと炭素繊維不織布の引張強さが低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に不織布面内方向拡散が不十分になるなどの問題を生ずる。

【0086】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の厚さは $0.1 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、好ましくは $0.13 \sim 0.22 \text{ mm}$ 、さらに好ましくは $0.15 \sim 0.20 \text{ mm}$ である。厚さが厚いと燃料電池の電極拡散層に用いた場合に電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ずる。厚さが薄いと炭素繊維不織布の強度が低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、薄すぎるため不織布面内方向拡散が不十分になるなどの問題を生ずる。厚さは面圧 0.15 MPa の時の厚さとする。

【0087】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の密度は $0.35 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.45 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ である。密度が低いと燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、電気抵抗が低い、表面への触媒やカーボン層の塗布が難しくなる、圧縮によるつぶれが大きくなる、電池締め付け圧により経時的に薄くなりやすく、締め付け圧低下、寸法変化の問題を起こす。さらに、細孔径が大きくなる、電解質膜の乾燥により電池特性が低下する等の問題が発生する。密度が高い不織布は製造が難しく、コスト増につながる他、燃料電池電極拡散層として、拡散性が不十分で水詰まりが起こりやすく、電池特性が低下する問題がある。不織布の密度は目付と不織布を面圧 0.15 MPa で加圧した時の厚さから計算によって求める。

【0088】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の細孔径は $10 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。細孔径が小さすぎると、気体透過性が低く水詰まりも起こりやすいため、電池電圧が低くなる。細孔径が大きすぎると気体透過性も高く、電解質膜の乾燥により電池電圧

が低くなる。

【0089】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の表面粗さ R_a は $25\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。また、表面粗さ R_a は $3\mu\text{m}$ 以上が好ましい。表面粗さが大きいと不織布の表面に触媒層やカーボン層の塗布を行う場合に均一な塗布が難しく、隙間が出来やすい、電解質膜の短絡を起こしやすい等の問題が起こる。表面粗さは J I S B 0 6 0 1 に示す方法に基づいて測定する。n 数は縦横各 1 回測定の平均値とする。少なくとも片面が上記範囲を満たすことが好ましく、両面が上記範囲を満たすことがさらに好ましい。両面の表面粗さが異なる場合、燃料電池において表面粗さの小さい側を電解質膜側に向けて使用することが好ましい。

【0090】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の最大破壊半径は 20mm 以下であることが好ましく、より好ましくは 15mm 以下、さらに好ましくは 10mm 以下である。また、最大破壊半径は 0mm 以上であることが好ましい。最大破壊半径が 0mm とは二つ折りにした状態を意味する。最大破壊半径が大きいと、炭素繊維不織布を高次加工する際の曲げによって壊れやすくなる。実際にこのような小さい半径で巻くことがない場合にも最大破壊半径が小さい方が撥水処理やカーボン層塗布などの高次加工工程通過時、また、高次加工装置内で不織布にかかる張力がなくなるとのリスクが生じたときに、局部的に曲率が大きくなっても壊れにくい。最大破壊半径は炭素繊維不織布を円柱に半周以上巻き付けたときに不織布が壊れる最大の半径とする。壊れるとは不織布に発生した亀裂や割れ、折れ等の回復できない破壊が肉眼で観察されることをいう。最大破壊半径は炭素繊維からなる不織布と同様の方法で測定する。縦横の少なくとも一方が上記範囲を満たすことが好ましく、連続した長尺の基材の場合、長手方向が上記範囲を満たすことが好ましい。n 数は 2 の平均とした。

【0091】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の曲げ弾性率は、 0.5GPa 以上が好ましく、 1GPa 以上がより好ましく、 1.5GPa 以上がさらに好ましい。

また、曲げ弾性率は25 GPa以下であることが好ましく、15 GPa以下であることがより好ましく、10 GPa以下であることがより好ましい。弾性率が高すぎると巻くことが困難になり、曲げたときに壊れやすくなるためである。撥水性の物質を含むことや撥水性の物質としてフッ素樹脂を用い加熱加圧を行うことで曲げ弾性率を高くすることが可能である。曲げ弾性率が低いとセパレータのガス流路に電極拡散層が出っ張って流路が狭窄しやすいので、炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布には実質的に炭素繊維のみからなる不織布より高い弾性率が求められる。カーボン層塗布等の高次加工の際にも、曲げ弾性率が高い方が加工が容易である。ガス流路パターンによっては曲げ弾性率は少なくとも1方向、長尺の連続した基材の場合、長尺方向の弾性率が上記値を満たすことが好ましく、縦横2方向ともに上記値を満たすことがさらに好ましい。1方向の弾性率のみが高い場合、高次加工性が良く、さらに、セパレータのガス流路を弾性率の高い方向と直交させることで流路狭窄を改善する効果は一層大きくなる。2方向の弾性率が高い場合は、高次加工性がよいのはもとより、セパレータのガス流路パターンによらず流路狭窄を改善できる。曲げ弾性率の測定はJIS K7074に準じて行う、ただし支点間距離15 mm、圧子先端半径3 mm、支点半径3 mm、試験片幅は10～15 mm、試験片長さは20 mm以上、試験速度1 mm/分とする。試験片厚さはサンプル厚さそのままとし特に調整しない。n数は2の平均とした。

【0092】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の圧縮による厚み変化は0.15 mm以下であることが好ましく、より好ましくは0.10 mm以下、さらに好ましくは0.06 mm以下である。また、厚み変化は0 mmであることが好ましい。圧縮による厚み変化が大きいと不織布表面へのカーボン層の塗布が難しくなる。さらに、燃料電池の電極拡散層に用いた際にセパレーターのガス流路を埋めてしまう、燃料電池の厚みが一定になりにくく、燃料電池の締め付け圧が経時的に低下する等の問題を起こす。圧縮による厚み変化は面圧0.15 MPaと1.0 MPa時の厚みの差とする。1.0 MPaは燃料電池スタックの締め付け圧に相当する。n数は5の平均とした。

【0093】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の面圧 0.15 MPa 時の厚み $t(0.15)$ と 1.0 MPa 時の厚み $t(1.0)$ から (1) 式で算出される圧縮率は 40% 以下が好ましく、30% 以下がより好ましく。20% 以下がさらに好ましい。

$$\text{圧縮率 (\%)} = \{t(0.15) - t(1.0)\} / t(0.15) \times 100 \quad (1)$$

圧縮による厚み変化同様、圧縮率も大きいとセパレーターのガス流路を埋めてしまう、また燃料電池締め付け圧によって厚みが大きく変化するため燃料電池の高さ一定になりにくい、また、燃料電池の締め付け圧が経時的に低下する等の問題を起こす。

【0094】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の引張強さは 0.7 kgf/cm 以上であることが好ましく、より好ましくは 1 kgf/cm 以上、さらに好ましくは 1.2 kgf/cm 以上である。また、不織布の引張強さは撥水性の物質を増やすなど特別な工程によらないと達成困難であるため、10 kgf/cm 以下が好ましい。引張強さは少なくとも 1 方向が上記値を満たしていれば良く、連続した長尺の不織布の場合、長手方向の引張強さが上記値を満たしていればよい。引張強さが低いと炭素繊維不織布にカーボン層塗布や触媒層や電解質膜との接合等の高次加工を行う際の張力で壊れてしまう。撥水处理やカーボン層塗布により目付が増加すること、カーボン層塗布装置でかかる力のため炭素繊維と撥水性物質の物質からなる不織布には炭素繊維のみからなる不織布より高い引張強さが求められる。幅 1.5 cm、スパン長 30 mm、引張速度は 2 ~ 4 mm/分で測定、最大荷重を幅で割って算出する。n 数は 2 の平均とした。

【0095】

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させたときの差圧は 2 ~ 12 mmAq であることが好ましく、より好ましくは 2 ~ 8 mmAq、さらに好ましくは 3 ~ 7 mmAq である。差圧が大き過ぎる場合、空気や水素および水の透過性が低く、水詰まりも起こりやすいため電池電圧が低くなる。差圧が小さ過ぎる場合、水分が乾燥しやすく、膜が乾燥して、抵抗が高くなり電池電圧が低くなる。不織布の厚さ方向に 14 cm³ / (cm² ·

$\text{sec}) = 14 \text{ cm/sec}$ の空気を透過させたときの、不織布を挟んで空気の上流側と下流側の圧力差を差圧として測定する。n 数は 1 とした。

【0096】

炭素繊維と撥水性物質からなる不織布の厚さ方向の電気抵抗は $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下がより好ましい。また、電気抵抗は炭素による結着、高圧でのプレス、高温での炭化等特別な工程によらないと達成困難であるため $2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。電気抵抗を低下させるためには上述した加熱加圧を行うことが好ましい。電気抵抗の測定は、金メッキしたステンレスブロックに電流用と電圧用の端子を設けたものを 2 個用意する。金メッキステンレスブロック 2 個の間に $20 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ に切った炭素繊維不織布を挟みサンプルに 1 MPa の圧力がかかるよう加圧する。このとき電圧用端子はサンプルを挟んだ面の近くに、電流用端子はサンプルを挟んだ面の反対側の面の近くに来るようにする。電流用端子間に 1 A を流し、電圧用端子間で電圧 V (V) を測定して (3) 式により抵抗値を算出する。n 数は 1 とした。

【0097】

$$\text{電気抵抗} (\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2) = V \times 2 \times 2.5 \times 1000 \quad (3)$$

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布であって、目付が $70 \sim 130 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.13 \sim 0.22 \text{ mm}$ 、密度が $0.45 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、表面粗さ R_a が $15 \mu\text{m}$ 以下、最大破壊半径が 20 mm 以下、面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚み差である圧縮による厚み変化が 0.1 mm 以下、引張強さが 1.0 kgf/cm 以上、曲げ弾性率が 1.0 GPa 以上、不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させたときの差圧が $2 \sim 8 \text{ mmAq}$ であることを特徴とする炭素繊維不織布は燃料電池の電極拡散層用として、(1)物質輸送すなわちガス供給や水の排出（目付、厚さ、密度、細孔径、差圧）、(2)導電性すなわち電気抵抗による電圧低下（電気抵抗）、(3)形態的安定性すなわちセパレータの流路狭窄の防止や不織布の経時的つぶれや電解質膜の短絡防止（表面粗さ、圧縮による厚み変化、曲げ弾性率）、(4)高次加工性すなわち連続加工に耐え、加工速度を上げること（最大破壊半径、引張強さ、曲げ弾性率）という点から極めて良好なバランスの取れた材料である。好ましくは目付が $80 \sim 110 \text{ g/m}^2$

、厚さが0.15~0.2mm、密度が0.5~0.65g/cm³、表面粗さRaが15μm以下、最大破壊半径が20mm以下、面圧0.15MPaと1.0MPa時の厚み差である圧縮による厚み変化が0.05mm以下、引張強さが1.2kgf/cm以上、曲げ弾性率が1.0GPa以上、不織布の厚さ方向に14cm/secの空気を透過させたときの差圧が3~7mmAqであることを特徴とする炭素繊維不織布である。

【0098】

実質的に炭素繊維と撥水性の物質のみからなることは、不織布が実質的に炭素繊維と撥水性の物質のみからなり、炭素繊維間を接着する撥水性の物質以外の樹脂や樹脂炭化物等を実質的に含まないことを意味する。撥水性の物質は好ましくは撥水性のフッ素樹脂である。具体的には、不織布中の炭素繊維と撥水性の物質を合わせた重量の全不織布重量に対する比率は好ましくは99重量%以上、より好ましくは99.9重量%以上、さらに好ましくは99.95%重量以上である。撥水性の物質は水詰まりを防止する機能を果たすために加えられるが、撥水性の物質でない樹脂は電極内での機能を果たさないうえ電気抵抗の増大や電極の寿命低下につながる。また、炭素繊維間を樹脂炭化物で結着した場合、フレキシビリティが低下して最大破壊半径が大きくなり、カーボン層塗布や触媒層、電解質膜との接合等の高次加工工程で壊れやすくなる。

【0099】

同様に実質的に炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質のみからなることも好ましい。炭素微粒子はカーボンブラック、黒鉛粉末、フラーレン、カーボンナノチューブ等、1nm~30μm、好ましくは10nm~1μmの粒子径を有する炭素粉末であり、炭素繊維間を結着する炭素質粉末は好ましくない。炭素質粉末は撥水性の物質によって不織布に付着される。不織布中の炭素繊維と炭素質粉末と撥水性の物質を合わせた重量の、全不織布重量に対する比率は好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上、さらに好ましくは99%重量以上である。

【0100】

次に炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒

子が不織布の片面に偏在している不織布について説明する。

【0101】

炭素微粒子はカーボンブラック、黒鉛粉末、フラーレン、カーボンナノチューブ等、 $1\text{ nm} \sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ 程度の粒子系を有する炭素粉末である。

カーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブは粒子径が小さいため不織布の表面を平滑にし、電解質膜の乾燥防止効果を大きくすることができるので好ましい。炭素質微粒子は撥水性の物質またはイオン交換樹脂によって不織布に付着される。水詰まり防止のためには撥水性の物質で付着されることが好ましく、撥水性の物質としてはフッ素樹脂、特にPTFEが好ましい。撥水性の物質は炭素微粒子付着のためだけでなく、不織布の水詰まり防止の効果も担うため、炭素微粒子のない部分にも撥水性の物質が存在することが好ましい。

【0102】

炭素微粒子が不織布の片面に偏在するとは、不織布の両面の炭素微粒子量が同じではないことを意味し、このような不織布は、例えば炭素微粒子層を不織布の片面にのみ塗布することや貼りつけることで得られる。このとき炭素微粒子層の一部は不織布の内部にも入り込むが、入り込む深さは不織布厚さの100%未満であることが好ましく、70%以下がより好ましく、40%以下がさらに好ましい。不織布を電極拡散層に用いた場合に、セパレータと面する側の不織布表面近傍に多くの炭素微粒子があると不織布のセパレータと面する側の拡散性が低下し、水詰まり、電池特性低下を起こす。不織布の片面に設けた炭素微粒子層は $3 \sim 25\text{ g/m}^2$ が好ましく $5 \sim 20\text{ g/m}^2$ がさらに好ましい。炭素微粒子層が少ないと表面平滑効果や膜の乾燥防止効果が十分得られない。炭素微粒子層が多すぎると電気抵抗が高くなったり、水詰まりが起こりやすくなったりする。ここに示した目付は炭素微粒子と炭素微粒子を接着させる撥水性の物質またはイオン交換樹脂を合わせた目付とする。

【0103】

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布は、目付が $70 \sim 200\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $80 \sim 140\text{ g/m}^2$ である。目付が高いと厚さが厚くなり、燃料電池の電極

拡散層に用いた場合に電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ずる。目付が低いと炭素繊維不織布の引張強さが低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に不織布面内方向拡散が不十分になるなどの問題を生ずる。
n 数は 1 とした。

【0 1 0 4】

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布は、厚さが 0. 1 2 ~ 0. 2 7 mm、好ましくは 0. 1 5 ~ 0. 2 3 mm である。厚さが厚いと燃料電池の電極拡散層に用いた場合に電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ずる。厚さが薄いと炭素繊維不織布の強度が低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、薄すぎるため不織布面内方向拡散が不十分になるなどの問題を生ずる。厚さは面圧 0. 1 5 MP a の時の厚さとする。厚さの測定においては炭素微粒子が少ない側をマイクロメーターの圧子に向けて測定する。n 数は 5 の平均とした。

【0 1 0 5】

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布は、表面粗さ R a が 1 5 μ m 以下、好ましくは 1 0 μ m 以下である。表面粗さ R a は特別な工程によらないと達成困難であるため 2 μ m 以上が好ましい。表面粗さが大きいと、燃料電池において電解質膜の短絡を起こしやすい等の問題が起こる。表面粗さは J I S B 0 6 0 1 に示す方法に基づいて測定する。表面粗さは炭素微粒子が多く存在する側の面を測定し、燃料電池内では触媒層、電解質膜側に向けて使用する。n 数は縦横各 1 回測定の平均値とする。

【0 1 0 6】

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布は、面圧 0. 1 5 MP a と 1. 0 MP a 時の厚み差である圧縮による厚み変化は 0. 1 5 mm、好ましくは 0. 1 mm 以下、さらに好ましくは 0. 0 5 mm 以下である。また、厚み変化は 0 mm であることが好ましい。圧縮による厚み変化が大きいと燃料電池の電極拡散層に用いた際にセパレーターのガス流路を埋めてしまう、燃料電池の厚みが一定になりにくく、

燃料電池の締め付け圧が経時的に低下する等の問題を起こす。炭素微粒子や撥水性物質を付着させる工程や圧縮による厚み変化は面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚みの差とする。1.0 MPa は燃料電池スタックの締め付け圧に相当する。n 数は 5 の平均とした。

【0107】

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布は、引張強さが 0.7 kgf/cm 以上、好ましくは 1 kgf/cm 以上、さらに好ましくは 1.2 kgf/cm 以上である。また、不織布の引張強さは撥水性の樹脂を多く含む等、特別な工程によらないと達成困難であるため 10 kgf/cm 以下が好ましい。引張強さは少なくとも 1 方向が上記値を満たしていれば良く、連続した長尺の不織布の場合、長手方向の引張強さが上記値を満たしていればよい。引張強さが低いと触媒層塗布や電解質膜との接合等の高次加工を行う際の張力で壊れてしまう。撥水处理やカーボン層塗布により目付が増加すること、触媒層塗布装置でかかる力のため炭素繊維と撥水性物質の物質からなる不織布には炭素繊維のみからなる不織布より高い引張強さが求められる。幅 1.5 cm、スパン長 30 mm、引張速度は 2～4 mm/分で測定、最大荷重を幅で割って算出する。n 数は 2 の平均とした。

【0108】

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布は、最大破壊半径は 20 mm 以下であることが好ましい。また、最大破壊半径は 0 mm 以上であることが好まし。最大破壊半径が大きいと、炭素繊維不織布を高次加工する際の曲げによって壊れやすくなる。実際にこのような小さい半径で巻くことがない場合にも最大破壊半径が小さい方が触媒層塗布などの高次加工工程通過時や高次加工装置内で不織布にかかる張力がなくなるとのリスクが生じたときに、局部的に曲率が大きくなっても壊れにくい。最大破壊半径は炭素繊維不織布を円柱に半周以上巻き付けたときに不織布が壊れる最大の半径とする。壊れるとは不織布に発生した亀裂や割れ、折れ等の回復できない破壊が肉眼で観察されることをいう。最大破壊半径は炭素繊維からなる不織布と同様の方法で測定する。n 数は 2 の平均とした。

【0109】

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布の曲げ弾性率は、0.5 GPa 以上が好ましく、1 GPa 以上がより好ましく、1.5 GPa 以上がさらに好ましい。また、曲げ弾性率は25 GPa 以下であることが好ましく、15 GPa 以下であることがより好ましく、10 GPa 以下であることがより好ましい。弾性率が高すぎると巻くことが困難になり、曲げたときに壊れやすくなるためである。撥水性の物質を含むことや撥水性の物質としてフッ素樹脂を用い加熱加圧を行うことで曲げ弾性率を高くすることが可能である。曲げ弾性率が低いとセパレータのガス流路に電極拡散層が出っ張って流路が狭窄しやすいので、炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布には実質的に炭素繊維のみからなる不織布より高い弾性率が求められる。カーボン層塗布等の高次加工の際にも、曲げ弾性率が高い方が加工が容易である。ガス流路パターンによっては曲げ弾性率は少なくとも1方向、長尺の連続した基材の場合、長尺方向の弾性率が上記値を満たすことが好ましく、縦横2方向ともに上記値を満たすことがさらに好ましい。1方向の弾性率のみが高い場合、高次加工性が良く、さらに、セパレータのガス流路を弾性率の高い方向と直交させることで流路狭窄を改善する効果は一層大きくなる。2方向の弾性率が高い場合は、高次加工性がよいのはもとより、セパレータのガス流路パターンによらず流路狭窄を改善できる。曲げ弾性率の測定は J I S K 7 0 7 4 に準じて行う、ただし支点間距離15 mm、圧子先端半径3 mm、支点半径3 mm、試験片幅は10～15 mm、試験片長さは20 mm以上、試験速度1 mm/分とする。試験片厚さはサンプル厚さそのままとし特に調整しない。炭素微粒子が多く含まれる側を支点側に向ける。n数は2の平均とした。

【0110】

炭素繊維が不織布の厚み方向にも配向していることで繊維間の絡みが多くなり不織布の引張強さを高くすることが可能になる。炭素繊維を厚み方向にも配向させる方法としてはアクリル耐炎糸が厚み方向にも配向したアクリル耐炎糸不織布を炭化する方法が好ましい。アクリル耐炎糸を厚み方向に配向させる方法は水流交絡やニードルパンチによる方法などが挙げられるが、糸切れによる耐炎糸粉の

発生や強度低下が起りにくい水流交絡による方法が好ましい。

【0111】

本発明の炭素繊維不織布は(1)物質輸送性すなわちガス供給や水の排出(目付、厚さ、密度、細孔径、差圧)、(2)導電性すなわち電気抵抗による電圧低下(電気抵抗)、(3)形態的安定性すなわちセパレータの流路狭窄の防止や不織布の経時的つぶれや電解質膜の短絡防止(表面粗さ、圧縮による厚み変化、曲げ弾性率)、(4)高次加工性すなわち連続加工に耐え、加工速度を上げること(最大破壊半径、引張強さ、曲げ弾性率)を生かしてガス拡散電極を初めとする電極に好ましく用いられる。

【0112】

また、本発明の炭素繊維不織布は、燃料電池用導電性シート、特に固体高分子型燃料電池の電極拡散層として好ましく用いられ、とりわけ溝付きセパレータを有する燃料電池の電極拡散層として好ましい。燃料電池電極に酸素や燃料を供給する流路として溝付きセパレータが用いられる場合、圧縮によってつぶれやすい材料や曲げ弾性率の低い電極拡散層は電極拡散層に接するセパレータに設けられたガス流路である溝に出っ張ってガス流路が狭窄し、ガス流の圧力損失が増えたり、流路内での水詰まりが起こったり、電極へのガス供給不足が起こる。本発明の厚さが薄く、圧縮によるつぶれが小さく、曲げ弾性率の高い不織布は、このような流路機能の阻害を効果的に防止できる。その結果、溝深さを浅くして装置をコンパクトにすることも可能になる。

【0113】

また、本発明の炭素繊維不織布は、電極拡散層と触媒層とを層状に配置したり、電極拡散層と触媒層と高分子電解質膜配置してユニットを構成して、好ましく使用される。さらに上記した電極拡散層や該ユニットの1つ以上を有する燃料電池として好ましく使用される。本発明の柔軟で圧縮によるつぶれの小さい炭素繊維不織布を用いた燃料電池は、振動や衝撃に強くコンパクトであり、移動体用の燃料電池として好適である。特に、コンパクト性の求められる移動体用、なかでも自動車や二輪車用として特に好適である。

【0114】

本発明のアクリル耐炎糸不織布または炭素繊維不織布の製造工程において、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続プレスによって140℃以上の温度、線圧5～200 kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程を含むことはアクリル耐炎糸不織布または炭素繊維不織布の厚みを薄く、密度を高く、圧縮による厚み変化を小さく、表面を平滑にするために好ましい。より好ましくは160～300℃、さらに好ましくは170～230℃である。温度が低すぎる場合、加圧による不織布の圧縮効果が不十分で、特に140℃未満ではその効果は小さい。温度が高すぎる場合、空気中ではアクリル耐炎糸不織布の酸化が進行し、強度低下などの問題を起こす。さらに高温のため設備維持や工程管理が難しくなる。

【0115】

連続プレスとは不織布を連続して送りながら加圧する方法で、ロールプレスやベルトプレス等の方法がある。アクリル耐炎糸不織布の140℃以上での厚さ方向への加圧をロールプレスのような線圧で行うことは装置が簡便になり、かつ、加圧工程に要する時間が短いため好ましい。その圧力は5～200 kgf/cmが好ましく、10～100 kgf/cmがより好ましく、20～70 kgf/cmがさらに好ましい。圧力が低いと加圧による不織布の圧縮効果が不十分であり、圧力が高いと不織布の強度低下や炭化時のしわ発生が起こる。

【0116】

線圧で連続プレスを行うことは短時間、極めて高い圧力をかけることになり、効率的にプレスを行うことができる。加工速度は0.2～30 m/分が好ましい。

0.2 m/分未満では、プレス工程の効率が低すぎる。30 m/分を超える場合、不織布のなかかる張力を一定に保つのが難しく、物性が安定しにくくなる。加圧時間を増すため、ロールプレスのロールの少なくとも1本をゴムロール等の弾性ロールにすることも好ましい。

【0117】

本発明のアクリル耐炎糸不織布または炭素繊維不織布の製造工程において、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140～300℃、0.5～40 MPaで30秒以上加圧する工程を含むことはアクリル耐炎糸不織布ま

たは炭素繊維不織布の厚みを薄く、密度を高く、圧縮による厚み変化を小さく、表面を平滑にするために好ましい。

【0118】

アクリル耐炎糸不織布の加圧を連続的に面圧で行う方法（連続プレス）としては平板式プレスと間欠的な材料搬送の組み合わせにより加圧工程と開放＋材料搬送工程を交互に繰り返す方法やベルトプレスによる方法などがある。平板式プレスと間欠的な材料搬送の組み合わせにより加圧工程と開放＋材料搬送を交互に繰り返す方法は均一な加圧によって厚み精度が高くでき、強度低下も起こりにくいので好ましい。一回の搬送長さを平板プレス長さより小さくすることで、加圧の行われない隙間部分の発生を防止することができる。一方、ベルトプレスによる加圧は不織布の流れ方向に一定な面圧を加えることが難しく、実質的には線圧による加圧となる。

【0119】

アクリル耐炎糸不織布の厚さ方向への加圧を面圧で行うことは、圧縮により緻密にする効果が大い、また、強度低下が起こりにくいいため好ましい。加圧時の温度は140～300℃、好ましくは160～250℃、さらに好ましくは170～230℃である。温度が低すぎる場合、加圧による不織布の圧縮効果が不十分で、特に140℃未満ではその効果は小さい。温度が高すぎる場合、空気中ではアクリル耐炎糸不織布の酸化が進行し、強度低下などの問題を起こす。さらに高温のため設備維持や工程管理が難しくなる。圧力は好ましくは1～25 MPa、より好ましくは1.5～8 MPa、さらに好ましくは2～4 MPaである。圧力が低いと不織布の圧縮効果が不十分である。圧力が高いと炭素繊維不織布の気体透過性が低下して燃料電池のガス拡散層として良好な特性を発揮できなくなる。また、加圧面であるプレス面や離型紙に接着する問題や繊維間の拘束が強くなり炭化時にシワになりやすい問題が起こる。さらに、プレス機も25 MPaで1 m²加圧するためには2550 tonと、極めて高荷重のものがようになる。加圧時間は好ましくは1.5～10分、さらに好ましくは3.5～6分である。面圧によるプレスでは、線圧によるプレスに比べて長時間プレスすることで繊維を熱セットする。熱セットの効果により、線圧によるプレスに比べ、圧縮による

厚み変化、表面粗さ、引張強さ、曲げ弾性率が大きく改善する。加圧時間が30秒以下では熱セットの効果が十分得られない。。また、6分を超える加圧を行っても、熱セットによる改善効果増は小さい。平板プレスと間欠的な材料搬送を組み合わせた方法などによって、何回かに分けて加圧を行う場合、累積した加圧時間が上記範囲にあればよい。

【0120】

本発明のアクリル耐炎糸不織布または炭素繊維不織布の製造工程において、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続プレスによって140℃以上の温度、線圧5～200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程と、連続的な方法で140～300℃、0.05～40MPaで10秒以上加圧する工程を含むことはアクリル耐炎糸不織布または炭素繊維不織布の厚みを薄く、密度を高く、圧縮による厚み変化を小さく、表面を平滑にするために好ましい。線圧による加圧と面圧による加圧を併用することで、線圧によるプレスの場合に比べ高い圧縮効果を得ることができる。さらに面圧による加圧の場合に比べ、面圧による加圧時間、圧力を低くすることができる。

【0121】

加圧時の温度は線圧、面圧いずれの加圧においても、好ましくは160～300℃、より好ましくは170～230℃である。温度が低すぎる場合、加圧による不織布の圧縮効果が不十分で、特に140℃未満ではその効果は小さい。温度が高すぎる場合、空気中ではアクリル耐炎糸不織布の酸化が進行し、強度低下などの問題を起こす。さらに高温のため設備維持や工程管理が難しくなる。線圧による加圧の圧力は5～200kgf/cmが好ましく、10～100kgf/cmがより好ましく、20～70kgf/cmがさらに好ましい。圧力が低いと加圧による不織布の圧縮効果が不十分であり、圧力が高いと不織布の強度低下が起こる。面圧による加圧の圧力は、好ましくは0.1～8MPa、より好ましくは0.2～2MPaである。圧力が低過ぎると不織布の圧縮効果が不十分である。圧力が高すぎると炭素繊維不織布の気体透過性が低下して燃料電池のガス拡散層として十分な特性が発揮できなくなる。さらに、プレス機も8MPaで1m²の不織布を加圧した場合820tonと高荷重のものがことになる。面圧に

よる加圧時間は好ましくは20秒～6分、より好ましくは30秒～4分、さらに好ましくは1～3分である。線圧によるプレスで、不織布の特に厚い部分がつぶされているため、面圧によるプレスのみの場合より短時間で熱セットによる緻密化、物性改善の効果が得られる。

【0122】

アクリル耐炎糸不織布へのプレスによる緻密化効果を大きくするためには、アクリル耐炎糸の比重は1.45以下が好ましく、1.43以下がより好ましい。耐炎化が進行しすぎて比重が高くなった場合、プレスによる繊維変形が起こりにくく、加圧の効果が得られにくい。また加圧時に糸切れが起こりやすくなる。

【0123】

このようにして得られたアクリル耐炎糸不織布を炭化することで薄くて緻密で、曲げ弾性率が高く、圧縮による変形が小さく、表面粗さが小さく、フレキシビリティの大きな、燃料電池のガス拡散層に好適な炭素繊維不織布を得ることができる。

【0124】

【実施例】

以下、実施例を記載する。なお、実施例に記載したデータは、次の方法を用いて測定した。

【0125】

(燃料電池電圧)

炭素繊維不織布をPTFE水性ディスパージョンに浸漬後引き上げて乾燥して、PTFEを20%付着させ、その不織布上にカーボンブラックとPTFEの混合物を塗布し380℃で熱処理してカーボン層付き不織布を作成した。カーボンブラックとPTFE混合物の比率は8:2、付着量は約2mg/cm²である。一方、Nafion112 (E. I. du Pont de Nemours and Company製)の両面に触媒である白金担持カーボンとNafionの混合物を付着させた膜-触媒シートを用意した。触媒である白金の担持量は約0.5mg/cm²である。膜-触媒シートをカーボン層を内側に向けた2枚のカーボン層付き不織布で挟んで130℃、3MPaで加熱加圧して一体化し、

膜-電極接合体 (MEA) を得た。このMEAを溝付きセパレータに挟んで常法により電流密度 1 A/cm^2 における電圧を測定した。電池温度は 70°C 、水素ガス加湿温度は 80°C 、空気ガス加湿温度は 60°C で、ガス圧力は大気圧である。 1 A/cm^2 における水素利用率は 70% 、空気利用率は 40% である。電圧は高い方が優れている。

(実施例 1 ~ 3)

比重 1.41 g/cm^3 のアクリル耐炎糸を捲縮処理後 51 mm にカットし、カード加工後、水流交絡によりアクリル耐炎糸不織布を得た。このアクリル耐炎糸不織布を 2 m/分 でロールプレスに通し、 200°C 、 50 kgf/cm で厚さ方向に加圧した。プレス後のアクリル耐炎糸不織布の目付は 102 、 127 、 170 g/m^2 であった。表 1 にアクリル耐炎糸不織布のプレス条件、目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化を示す。

(比較例 1)

実施例 1 ~ 3 と全く同様にして目付 60 g/m^2 のアクリル耐炎糸不織布を得た。表 1 にアクリル耐炎糸不織布の目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化を示す。

(比較例 2、6)

比重 1.41 g/cm^3 のアクリル耐炎糸を捲縮処理後 51 mm にカットし、カード加工後、水流交絡によりアクリル耐炎糸不織布を得た。アクリル耐炎糸不織布の目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化を示す。

(比較例 3 ~ 5)

比較例 2 のアクリル耐炎糸不織布を 2 m/分 でロールプレスに通し、温度を変更した 3 水準で厚さ方向に加圧した。表 1 にアクリル耐炎糸不織布のプレス条件、目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化を示す。

(実施例 4 ~ 7)

比較例 2 のアクリル耐炎糸不織布を 2 m/分 でロールプレスに通し、温度または圧力を変更した 4 水準で厚さ方向に加圧した。表 1 にアクリル耐炎糸不織布のプレス条件、目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化を示す。

(実施例 8, 9)

比較例 6 のアクリル耐炎糸不織布を温度または圧力を変更した 2 水準で厚さ方向に加圧した。表 1 にアクリル耐炎糸不織布のプレス条件、目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化を示す。

(実施例 10～16)

実施例 1～7 のアクリル耐炎糸不織布を真空中で最高温度 1950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、密度、最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

(比較例 7～12)

比較例 1～6 のアクリル耐炎糸不織布を真空中で最高温度 1950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、密度、最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

(比較例 13, 14)

比較例 6 のアクリル耐炎糸不織布を、温度 200℃、線圧は 18.5, 400 kgf/cm の 2 水準、速度 2 m/分でロールプレスに通し、その後真空中で最高温度 1950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、密度、最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

(実施例 17～20)

比較例 6 のアクリル耐炎糸不織布を、温度 200℃、線圧は 38, 50, 100, 200 kgf/cm の 4 水準、速度 2 m/分でロールプレスに通し、その後真空中で最高温度 1950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、密度、最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

(実施例 21, 22)

比重 1.41 g/cm³ のアクリル耐炎糸を捲縮処理後 51 mm にカットし、カード加工後、水流交絡によりアクリル耐炎糸不織布を得た。アクリル耐炎糸不織布の目付は 142 g/m² であった。このアクリル耐炎糸不織布を温度 230℃

、面圧 1.5、2.5 MPa の 2 水準、加圧時間 5 分プレスして、その後真空中で最高温度 1950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、密度、最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

(実施例 23, 24)

比較例 6 のアクリル耐炎糸不織布を、温度 230℃、面圧は 4.9, 9.8 MPa の 2 水準、加圧時間 5 分プレスし、その後真空中で最高温度 1950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、密度、最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

(比較例 15)

比較例 6 のアクリル耐炎糸不織布を、温度 230℃、面圧は 19.6 MPa、加圧時間 5 分プレスし、その後真空中で最高温度 1950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、密度、最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

(実施例 25, 26)

比重 1.41 g/cm³ のアクリル耐炎糸を捲縮処理後 51 mm にカットし、カード加工後、水流交絡によりアクリル耐炎糸不織布を得た。アクリル耐炎糸不織布の目付は 130 g/m² であった。このアクリル耐炎糸不織布を温度 200℃、線圧は 50 kgf/cm、速度 2 m/分でロールプレスに通し、さらに温度 230℃、面圧は 0.39, 4.9 MPa の 2 水準、加圧時間 5 分プレスし、その後真空中で最高温度 1950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、密度、最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

(実施例 27~30)

実施例 18, 23, 24, 25 の炭素繊維不織布を PTFE ディスパージョンに浸漬後、引き上げて乾燥して、PTFE を 20% 付着させ、380℃で熱処理した。この不織布を 200℃、3 MPa で加熱加圧し、加圧したまま室温まで冷

却して取り出して炭素繊維と不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、密度、最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

(実施例 31)

実施例 25 の炭素繊維不織布を P T F E ディスパーションに浸漬後引き上げて乾燥して、P T F E を 20 % 付着させ、その不織布上にカーボンブラックと P T F E の混合物を塗布し 380℃ で熱処理してカーボン層付き不織布を作成した。カーボンブラックと P T F E 混合物の付着量は約 2 mg / cm² であり、付着した混合物中のカーボンブラックと P T F E の重量比は 8 : 2 である。この炭素繊維不織布を 200℃、3 MP a で加熱加圧し、加圧したまま室温まで冷却して取り出して炭素繊維と撥水性物質と炭素質微粒子からなる炭素繊維不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

【0126】

上記実施例、比較例から燃料電池電圧が得られている例を抜き出し、電極への反応ガス供給や電解質膜の乾燥に関連する物性を表 3 に示した。また曲げ弾性率の得られている例を抜き出し表 4 に示した。

【0127】

表 1 から、本発明のアクリル耐炎糸不織布は厚さが薄く、高密度で圧縮による厚み変化も小さいことがわかる。また、アクリル耐炎糸不織布を 150℃ 以上で加圧することで高密度なアクリル耐炎糸不織布が得られることが分かる。

【0128】

表 2 から、本発明の炭素繊維不織布は厚さが薄く、密度が高い不織布で以下の点において電極拡散層用途に好適である。すなわち最大破壊半径が小さく引張強さが強い撥水処理等の高次加工に耐える。また表面粗さが小さいため触媒の均一な塗布や、電解質膜を貫通しての短絡が起こりにくい。さらに圧縮による厚み変化が小さいので燃料電池サイズのバラツキや変化を起こしにくく、ガス流路の閉塞も起こしにくい。空気透過時の差圧も良好な範囲にある。その結果として高い燃料電池電圧が得られている。

【0129】

表3から、本発明の炭素繊維不織布物性と燃料電池電圧の関係について、以下のことが分かる。密度が低過ぎる場合、高すぎる場合、燃料電池電圧が低下する。厚さが薄すぎる場合、高すぎる場合にも燃料電池電圧が低下する。比較例7のように密度が良好であっても目付や厚さや差圧が低すぎることで燃料電池電圧が低くなっている。差圧についても低すぎる場合、高すぎる場合に燃料電池電圧の大幅低下が見られるが、同時に差圧に差がない場合にも、目付や厚さ、密度によって燃料電池電圧に差が出る。なお、低目付、低密度、厚さが薄い、差圧が小さい場合の電圧低下は電解質膜の乾燥、高密度、差圧が大きい場合の電圧低下は水素、酸素の電極触媒層への供給不足や、電極拡散層での水詰まりによって起こっていると考えられる。細孔径分布のピーク径も、薄くて緻密な炭素繊維不織布とすることで小さくなり、電解質膜の乾燥防止を果たしている。

【0130】

表4から、本発明の炭素繊維不織布は緻密になることで、曲げ弾性率が増している、特に撥水性物質であるPTFEを付着した炭素繊維不織布でその効果は顕著であり、電極拡散層に用いるとセパレータのガス流路狭窄を防止する効果が高い。

【0131】

炭素繊維不織布が、薄く、高密度になり、圧縮による厚み変化が小さくなり、密度や空気透過時の差圧が最適になり、引張強さや曲げ弾性率が増し、電気抵抗が低くなる効果はアクリル耐炎糸不織布を加熱加圧した後炭化することによって得られる。

【0132】

【表 1】

	プレス条件			目付 (g/m ²)	厚さ (mm)	密度 (g/cm ³)	圧縮による 厚み変化 (mm)
	温度 (°C)	線圧 (kgf/cm)	面圧 (MPa)				
実施例1	200	50		102	0.18	0.57	0.04
実施例2	200	50		127	0.23	0.55	0.05
実施例3	200	50		170	0.30	0.57	0.07
実施例4	150	50		138	0.29	0.48	0.08
実施例5	200	50		139	0.25	0.56	0.06
実施例6	200	100		137	0.23	0.60	0.06
実施例7	200	150		137	0.18	0.76	0.04
実施例8	230		4.9	120	0.23	0.52	0.03
実施例9	230		9.8	119	0.19	0.63	0.02
比較例1	200	50		60	0.11	0.54	0.03
比較例2	なし			139	0.55	0.25	0.25
比較例3	60	50		140	0.45	0.31	0.16
比較例4	100	50		138	0.35	0.39	0.11
比較例5	125	50		139	0.33	0.42	0.10
比較例6	なし			121	0.48	0.25	0.22

【0133】

【表 2】

	目付 (g/m ²)	厚さ (mm)	密度 (g/cm ³)	最大破 壊半径 (mm)	表面粗さ R a (μm)	圧縮による 厚み変化 (mm)	引張強さ (kgf/cm)	空気透過 時の差圧 (mmAq)	電気抵抗 (mΩcm ²)	燃料電 池電圧 (V)
実施例10	60	0.13	0.48	<10	20	0.06	0.26	1.8	8	0.39
実施例11	73	0.16	0.46	<10	24	0.08	0.33	2.2	9	0.43
実施例12	101	0.21	0.47	<10	27	0.09	0.37	3.3	12	0.41
実施例13	80	0.23	0.35	<10	24	0.10	0.52	-	-	-
実施例14	78	0.17	0.51	<10	20	0.06	0.60	2.3	-	0.44
実施例15	78	0.16	0.49	<10	17	0.06	0.35	-	-	-
実施例16	76	0.13	0.58	<10	14	0.05	0.20	-	-	-
実施例17	77	0.22	0.34	<10	23	0.08	0.43	1.9	10	-
実施例18	73	0.21	0.35	<10	23	0.08	0.43	1.8	9	0.44
実施例19	77	0.17	0.46	<10	21	0.06	0.35	2.7	7	-
実施例20	76	0.13	0.61	<10	15	0.04	0.62	6.6	6	-
実施例21	90	0.20	0.45	<10	12	0.04	-	3.9	6	0.47
実施例22	90	0.18	0.50	<10	10	0.02	-	4.5	5	0.49
実施例23	80	0.16	0.50	<10	11	0.03	0.77	3.6	6	0.47
実施例24	78	0.13	0.60	<10	8	0.02	1.01	6.1	5	0.47
実施例25	78	0.16	0.49	<10	11	0.03	0.77	4.5	7	0.47
実施例26	77	0.13	0.59	<10	8	0.02	0.80	5.2	5	-
実施例27	91	0.19	0.48	<10	12	0.07	0.88	-	15	0.44
実施例28	96	0.17	0.56	<10	-	0.03	-	-	-	0.47
実施例29	98	0.12	0.82	<10	-	0.01	-	-	-	0.47
実施例30	98	0.17	0.58	<10	8	0.03	3.0	-	-	0.47
実施例31	118	0.21	-	<10	-	0.03	-	-	-	0.47
比較例7	38	0.09	0.41	<10	20	0.04	0.10	0.8	8	0.31
比較例8	81	0.50	0.16	<10	42	0.29	0.63	1.5	-	0.22
比較例9	81	0.41	0.20	<10	35	0.19	0.50	-	-	-
比較例10	80	0.32	0.25	<10	30	0.13	-	-	-	-
比較例11	79	0.29	0.27	<10	28	0.12	-	-	-	-
比較例12	74	0.42	0.18	<10	35	0.19	0.50	1.2	12	-
比較例13	73	0.27	0.27	<10	28	0.10	0.53	1.6	11	-
比較例14	82	0.11	0.75	<10	14	0.04	0.59	12.0	6	-
比較例15	74	0.10	0.72	<10	8	0.01	1.23	10.3	5	0.24

【0134】

【表 3】

	目付 (g/m ²)	厚さ (mm)	密度 (g/cm ³)	細孔径分布 ピーク径 (μm)	空気透過 時の差圧 (mmAq)	燃料電池電圧 (V)
実施例10	60	0.13	0.48	—	1.8	0.39
実施例11	73	0.16	0.46	—	2.2	0.43
実施例12	101	0.21	0.47	—	3.3	0.41
実施例14	78	0.17	0.51	—	2.3	0.44
実施例18	73	0.21	0.35	36	1.8	0.44
実施例21	90	0.20	0.45	—	3.9	0.47
実施例22	90	0.18	0.50	—	4.5	0.49
実施例23	80	0.16	0.50	29	3.6	0.47
実施例24	78	0.13	0.60	—	6.1	0.47
実施例25	78	0.16	0.49	—	4.5	0.47
比較例7	38	0.09	0.41	—	0.8	0.31
比較例8	81	0.50	0.16	100	1.5	0.22
比較例15	74	0.10	0.72	27	10.3	0.24

【0135】

【表 4】

	曲げ弾性率 (GPa)	
	縦(長尺方向)	横(幅方向)
実施例23	0.4	0.06
実施例24	1.2	0.12
実施例28	1.3	0.6
実施例29	3.9	1.7
比較例12	*	*

*: 値が低いため測定できない

【0136】

【発明の効果】

本発明のアクリル耐炎糸不織布は、薄くて緻密であり防炎性、断熱性とコンパクト性を兼ね備えている。

【0137】

さらに本発明の炭素繊維不織布は薄くて緻密で、燃料電池の電極拡散層として

最適な、厚さ、密度、気体透過性、細孔径を有し、曲げ弾性率が高く、圧縮による変形が小さく、表面粗さが小さい、またフレキシビリティが大きく引張強さも強いので電極拡散層用に好適であり、高い電池特性を得ることができる。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 難燃性、耐熱性を損なうことなく、薄くて緻密なアクリル耐炎糸不織布、および、薄くて緻密で、燃料電池の電極拡散層として最適な気体透過性、細孔径を有し、曲げ弾性率が高く、圧縮による変形が小さく、表面粗さが小さく、フレキシビリティの大きな燃料電池の電極拡散層用に好適な炭素繊維不織布を提供する。

【解決手段】 アクリル耐炎糸からなる不織布であって、目付が $70 \sim 190 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ 、密度が $0.35 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするアクリル耐炎糸不織布、および、炭素繊維からなる不織布であって、目付が $50 \sim 150 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、密度が $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、表面粗さ R_a が $30 \mu\text{m}$ 以下、引張強さが 0.2 kgf/cm 以上、最大破壊半径が 20 mm 以下であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【選択図】 なし

特願 2003-084642

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名

東レ株式会社